

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-198616

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

C01B 33/193  
C01B 33/157  
C12H 1/04

(21)Application number : 07-024745

(71)Applicant : SHIONOGI & CO LTD  
ASAHI BREWERIES LTD

(22)Date of filing : 19.01.1995

(72)Inventor : UNO IKUO  
CHIKAKI YASUTAKA  
HORIUCHI SEIICHI  
SUMI HIROAKI

### (54) SILICON DIOXIDE FOR STABILIZING BEER AND ITS PRODUCTION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain silicon dioxide for stabilizing beer, which give excellent stabilizing effect without dajnaging the foam . property of the beer.

CONSTITUTION: Silicon dioxide for stabilizing the beer, which has 500-800m<sup>2</sup>/g specific surface area by BET method, shows pH8.0-9.3 in 5wt.% aq. suspension, is  $\leq +4.8$  in acid strength H<sub>0</sub> and 0.8-1.2  $\mu$  mol/m<sup>2</sup> in acid quantity, is obtained by adding simultaneously sodium silicate and a mineral acid into a salt aq. solution under stirring to allow to react with each other at pH3.0-7.0 and 80° C, adjusting the pH of the resulting silica suspension to 3.0-7.0, filtering, washing and dispersing again the resulting silica hydrogel into water and after adjusting the pH to 5.5-8.5, filtering, washing and drying.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-198616

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 33/193

33/157

C 1 2 H 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-24745

(22) 出願日 平成7年(1995)1月19日

(71) 出願人 000001926

塩野義製薬株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番8号

(71) 出願人 000000055

アサヒビール株式会社

東京都中央区京橋3丁目7番1号

(72) 発明者 鶴野 幾雄

兵庫県神戸市西区秋葉台1-16-7

(72) 発明者 親木 康高

兵庫県赤穂市正保橋町3-108

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

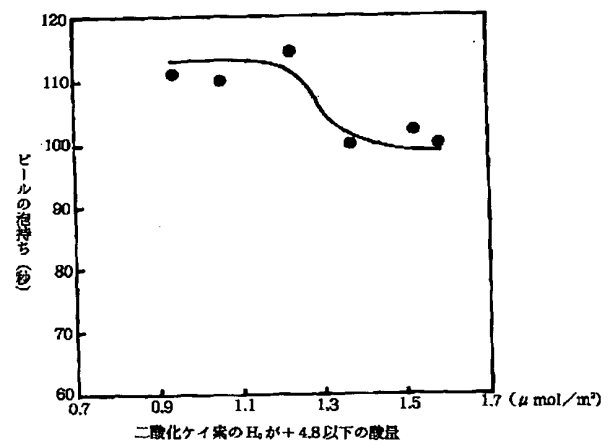
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビールの安定化処理用二酸化ケイ素及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ビールの泡特性を損うことなく優れた安定化処理効果を与えるビールの安定化処理用二酸化ケイ素を得る。

【構成】 塩類水溶液中にケイ酸ナトリウムと鉍酸とを攪拌しながら同時に加えてpH 3.0～7.0において80℃以下で反応を行った後、得られたシリカ懸濁液をpH 3.0～7.0に調整し、次いで濾過、水洗し、得られたシリカハイドロゲルを水に再分散すると共に、そのpHを5.5～8.5に調整し、これを濾過、水洗した後、乾燥することにより、BET法による比表面積が500～800m<sup>2</sup>/gであり、5重量%の水懸濁液としたときのpHが8.0～9.3であり、かつ酸強度H<sub>0</sub>が+4.8以下の酸量が0.8～1.2μmol/m<sup>2</sup>であることを特徴とするビールの安定化処理用二酸化ケイ素を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 BET法による比表面積が $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、5重量%の水懸濁液としたときのpHが $8.0 \sim 9.3$ であり、かつ酸強度 $H_0$ が $+4.8$ 以下の酸量が $0.8 \sim 1.2 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であることを特徴とするビールの安定化処理用二酸化ケイ素。

【請求項2】 細孔容積が $0.5 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径が $4 \sim 12 \text{ nm}$ 、水分含有量が $3 \sim 15$ 重量%である請求項1記載のビールの安定化処理用二酸化ケイ素。

【請求項3】 塩類水溶液中にケイ酸ナトリウムと鉍酸とを攪拌しながら同時に加えてpH $3.0 \sim 7.0$ において $80^\circ\text{C}$ 以下で反応を行った後、得られたシリカ懸濁液をpH $3.0 \sim 7.0$ に調整し、次いで濾過、水洗し、得られたシリカハイドロゲルを水に再分散すると共に、そのpHを $5.5 \sim 8.5$ に調整し、これを濾過、水洗した後、乾燥することを特徴とするビールの安定化処理用二酸化ケイ素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビールの泡特性を損うことがなく、かつ、ビールの安定性向上（混濁防止）に対して優れた性能を有するビールの安定化処理用二酸化ケイ素及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】コハク色をした透明感のあるビールは、その香味や泡特性と共にビールの商品価値を決める重要な要素となっている。

【0003】製品化されたビールは、その後、日数と共にビール中のタンパク質が凝集して徐々に透明度が下がっていくが、特に、低温で長期に保管されたときには見た目にもわかる程度に濁りが発生する場合があります、この現象は寒冷混濁と呼ばれている。

【0004】この混濁の原因としては、ビールの原料である大麦やホップに由来するある種のタンパク質やポリフェノールなどのコロイド成分が、会合又は凝集して起こると一般的に考えられている。

【0005】従って、ビールの混濁を防止し、その安定性を高めるためには、ビールの製造工程において、これら混濁の原因となる成分を除去もしくは減少させることが必要であり、この目的のために従来より二酸化ケイ素（シリカゲル）が比較的安価で、ビールの香味や泡、その他の品質への影響が少ないので広く使用されている。

【0006】この二酸化ケイ素をビールの安定化処理剤とすることについては、従来から種々の提案がある。

【0007】例えば、英国特許第981715号には、比表面積 $200 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.5 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径 $40 \sim 180 \text{ Å}$ 、5%水懸濁液とした場合のpHが $4.0 \sim 8.0$ の物性を有する二酸化ケイ素が、ビールの混濁防止（安定化）に優れた

効果を示すことが記載されている。

【0008】また、特公平3-27483号公報には、ビールの安定化処理に使用する比表面積 $530 \sim 720 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.9 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径 $50 \sim 120 \text{ Å}$ 及び含水量 $7 \sim 25$ 重量%（湿量基準）で、かつ、5%水懸濁液とした場合のpHが $6.0 \sim 8.0$ であることを特徴とする微細なビールの安定化処理用含水シリカゲルが提案されている。更に、特開平1-165363号公報には、ビールを吸着剤と接触させてビールを安定化する方法において、低温熟成中のビールに吸着剤として比表面積 $300 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.0 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径 $100 \sim 180 \text{ Å}$ 、平均粒子径 $5 \sim 20 \text{ }\mu$ の球状シリカゲルを添加接触させた後濾過することを特徴とするビールの安定化処理方法が提案され、特開平4-79876号公報には、BET法による比表面積が $250$ 乃至 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で、かつ酸度関数 $H_0$ で $+1.5$ 以下の酸強度における固体酸酸量が零で、酸度関数 $H_0$ で $+4.8$ 迄の酸強度における固体酸酸量が $0.01$ 乃至 $0.40 \text{ mmol/g}$ の範囲にあるシリカゲルの微粉末よりなることを特徴とするビール用安定化処理剤が提案されている。

【0009】これらの提案は、主として二酸化ケイ素の比表面積や、細孔径、細孔容積などの物理的構造を制御し、ビール中の混濁に関与するタンパク質を選択的に吸着、除去しようとするものであるが、ビール中に含まれるタンパク質には、上述したような混濁タンパク（ビールの混濁に関与するタンパク質）と起泡沫タンパク（ビールの泡特性に寄与するタンパク質）とがあり、混濁タンパクはビールの安定性に悪影響を与えるのでこれを除去する必要があるが、起泡沫タンパクはビールの泡持ち、泡つきなどの泡特性を良好にし、これを除去してしまうとビール本来の特性を損うことになる。

【0010】上記従来の提案は、起泡沫タンパクが混濁タンパクとは分子量や物理的な大きさが相違するということから、混濁タンパクを除去する場合に起泡沫タンパクについては十分な考慮を払っていないものであるが、しかし実際には混濁タンパクと起泡沫タンパクとは単純にその分子量や物理的な大きさだけで分別されるものではないので、かなり厳密に二酸化ケイ素の細孔構造を制御しても起泡沫タンパクの一部も吸着除去され、泡持ち、泡つきなどの泡特性も低下するという問題がある。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ビールの泡特性を損うことなくビールを安定化処理して、泡持ち、泡つきの良好なかつ安定性の高いビールを得ることができるビールの安定化処理用二酸化ケイ素及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、二酸化

ケイ素として、BET法による比表面積が $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、5重量%の濃度に水に懸濁させたときの懸濁液pHが $8.0 \sim 9.3$ 、酸強度 $H_0$ が $+4.8$ 以下の酸量が $0.8 \sim 1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ のものをビールの安定化処理に使用することにより、長期保存後の混濁が効果的に防止されて安定性が高く、しかも泡持ち、泡つきが良好でビールの泡特性が維持されたビールを得ることができることを知見した。

【0013】またこの場合、塩類水溶液中にケイ酸ナトリウムと鉍酸とを攪拌しながら同時に加えて反応を行い、二酸化ケイ素を得るに際し、反応pHを $3.0 \sim 7.0$ 、反応温度を $80^\circ\text{C}$ 以下とすること、更に得られたシリカ懸濁液につき、まずpH $3.0 \sim 7.0$ に調整し、次いで濾過、水洗してシリカハイドロゲルを得ると共に、このシリカハイドロゲルを水に再分散させ、そのpHを $5.5 \sim 8.5$ に調整するという二段階pH調整を行うことにより、上記のようなビールの泡特性を損うことがなく、かつ、ビールの安定性向上（混濁防止）に対して優れた性能を有する二酸化ケイ素を得ることができることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0014】従って、本発明は、(1) BET法による比表面積が $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、5重量%の水懸濁液としたときのpHが $8.0 \sim 9.3$ であり、かつ酸強度 $H_0$ が $+4.8$ 以下の酸量が $0.8 \sim 1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であることを特徴とするビールの安定化処理用二酸化ケイ素、及び、(2) 塩類水溶液中にケイ酸ナトリウムと鉍酸とを攪拌しながら同時に加えてpH $3.0 \sim 7.0$ において $80^\circ\text{C}$ 以下で反応を行った後、得られたシリカ懸濁液をpH $3.0 \sim 7.0$ に調整し、次いで濾過、水洗し、得られたシリカハイドロゲルを水に再分散すると共に、そのpHを $5.5 \sim 8.5$ に調整し、これを濾過、水洗した後、乾燥することとを特徴とするビールの安定化処理用二酸化ケイ素の製造方法を提供する。

【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のビールの安定化処理用二酸化ケイ素は、比表面積が $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $520 \sim 780 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいとビールに対する安定化（混濁防止）機能が十分発揮されず、本発明の目的を達成し得ない。また、比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、高分子のタンパク質が物理的に入れないような微細孔が多く、混濁タンパクの吸着に寄与しない傾向になる。

【0016】また、本発明のビール安定化処理用二酸化ケイ素は、5重量%の水懸濁液としたときのpH（5%水懸濁液pH）が $8.0 \sim 9.3$ 、好ましくは $8.2 \sim 9.0$ であるのが特徴であり、pHがアルカリ側にあることで二酸化ケイ素の表面酸性度が弱められ、ビールに添加されたときに二酸化ケイ素の表面と混濁タンパクや

泡タンパクとの相互作用（親和性）が制御され、その結果、ビールの泡特性を損うことなく、ビールの安定性向上に対して優れた性能を有するものである。これに対し、このpHが $8.0$ より低いとビールの泡特性（泡持ちや泡つき）が劣り、本発明の目的が達成されない。また、このpHが $9.3$ より高くなると、二酸化ケイ素中のアルカリ成分がビール中に溶出して香味に悪影響を及ぼすことが懸念される。

【0017】更に、本発明のビール安定化処理用二酸化ケイ素は、酸強度 $H_0$ が $+4.8$ 以下の酸量が $0.8 \sim 1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であることが必要であり、このような酸強度を有することにより、ビールの泡持ちに好結果を与えることができる。これに対し、上記酸強度が $1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を超えるとビールの泡持ちが悪くなり、 $0.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を下まわると二酸化ケイ素中の残存アルカリ成分が多くなり、前述したように該アルカリ成分がビール中に溶出してビールの香味に悪影響を及ぼし、またビールの物理的安定性が低下する。

【0018】図1は、後述する実施例で示した方法により測定したビールの泡持ちと二酸化ケイ素の上記酸強度との関係をプロットしたもので、この結果より、酸強度 $H_0$ が $+4.8$ 以下の酸量が $1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を境にしてそれを超えると明らかに泡持ちが悪くなるのがわかる。この理由については、現在のところ十分には解明されていないが、本発明者らは以下の理由によるものと推定している。

【0019】即ち、ビールのpHは $4 \sim 4.2$ 程度であり、二酸化ケイ素の等電点は2、もしくは不純物の影響でそれより少し高いぐらいである（化学便覧より）。従って、ビール中で二酸化ケイ素の表面はマイナスの電荷を持っている。一方、ビール中の混濁タンパクと泡タンパクは、それぞれ等電点が4付近と7以上といわれており（“Stabilization of beer using silica gel” Proc. Cnov. of Inst. Brew. より）、従って、ビール中において、混濁タンパクは電荷的にほとんど中性で、泡タンパクはプラスの電荷を有しているものと考えられる。それ故、ビール中でマイナスの電荷を持った二酸化ケイ素の表面は、電氣的に中性の混濁タンパクよりもプラスの電荷を持った泡タンパクとの相互作用（吸着性）が大きいと考えられる。

【0020】以上のことから、混濁タンパクは電氣的な相互作用よりも二酸化ケイ素の物理的な細孔構造（比表面積、細孔径など）により、選択的に吸着除去されることが考えられるが（gel-permeation効果）、二酸化ケイ素の表面のマイナスの電荷量が多い、即ち、上記酸強度（表面酸性度）が大きいと泡タンパクの吸着性が高くなるため、ビールの泡特性が悪くなると考えられる。従って、本発明による二酸化ケイ素は、 $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ といった大きな比表面積を有して

いるだけでなく、その表面酸性度を弱める、即ち、酸強度 $H_0$ が+4.8以下の酸量を $1.2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下とすることで、ビールの泡特性を損うことなく、ビールの安定性向上に対して優れた性能を示すと考えられる。

【0021】ここで、特開平4-79876号公報の提案においても、二酸化ケイ素の酸強度（表面酸性度）を重要項目としているが、この提案において表面酸性度を制御する意味は、特定された酸強度分布の固体酸酸量を有しているシリカゲルをビール中に配合すると、このシリカゲルの触媒作用により、ビール中のタンパク質とタンニンとが常温で速やかに複合体を生成し、その結果、ビールの混濁に関与するタンニン類の除去が有効に行えるというものであり、酸強度を混濁タンパクの除去、ビールの安定化の点のみからとらえており、泡タンパクの保持の面、ビールの泡持ちの点から酸強度に着目しているものではない。これに対し、本発明は、二酸化ケイ素とビール中の種々のタンパク質との相互作用（親和性）において、泡タンパクの吸着を極力少なくして、混濁タンパクのみを選択的に吸着除去するために表面酸性度を制御するものである。実際、上記提案においては、表面酸性度の単位が $\text{mmol}/\text{g}$ 、即ち、単位重量当りの酸量であるのに対して、本発明では、 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、即ち、単位表面積当りの酸量として定義している。従って、上記提案の場合は、単にシリカ表面の酸性サイトの総量であるのに対して、本発明では、シリカ表面の固体酸密度を意味しており、このことがビール中の種々のタンパク質とシリカとの相互作用、吸着（配向）状態などと密接に関係しており、ビール中の混濁タンパクをより選択的に吸着除去できるものである。

【0022】本発明のビール安定化処理用二酸化ケイ素は、更に吸着した混濁タンパクを細孔内に保持する必要があるという点から細孔容積が $0.5\sim 1.5\text{ml}/\text{g}$ 、特に $0.6\sim 1.2\text{ml}/\text{g}$ であることが好ましく、混濁タンパクがより選択的に細孔内に入り、吸着除去されるという点から平均細孔径が $4\sim 12\text{nm}$ 、特に $5\sim 10\text{nm}$ であることが好ましい。また、乾燥効率や作業性などの点から、そして保管中の微生物の繁殖を抑えるという点から水分含有量が $3\sim 15\text{重量}\%$ 、特に $5\sim 12\text{重量}\%$ であることが好ましい。なお、使用する二酸化ケイ素の平均粒子径は、ビールに対する濾過性を考慮して通常 $10\sim 20\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $12\sim 18\mu\text{m}$ である。

【0023】上記二酸化ケイ素は、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウム等の塩類水溶液中にケイ酸ナトリウム溶液と硫酸、塩酸等の鉱酸を同時に加えて二酸化ケイ素を析出させる方法（同時注加法）によって得ることができる。この場合、反応は $80^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $75^\circ\text{C}$ 以下、更に好ましくは $70^\circ\text{C}$ 以下で行い、また反応中の $\text{pH}$ は $3.0\sim 7.0$ 、好ましくは $3.5\sim 6.0$ とする。反応温度が $80^\circ\text{C}$ より高いと、

得られる二酸化ケイ素の比表面積が小さいものとなり、また酸強度も大きいものになる。なお、室温以下で反応を行ってもよいが、この場合、生成する反応スラリーは濾過性が悪いため、その後の濾過（固液分離）・水洗の効率がかかなり悪くなる上、特にケイ酸ナトリウムの濃度が高いと反応中に液全体が固化する場合があるので、 $40^\circ\text{C}$ 以上で反応を行うことが好ましい。また、反応中の $\text{pH}$ が $3.0$ より低いと通常の工業的な設備では耐酸性において材質的な問題がある。また、 $\text{pH}$ が $7.0$ よりも高いと最終的に得られる二酸化ケイ素の比表面積が目標とするものよりも小さくなり、ビールの安定性向上に対して十分な効果が得られない。

【0024】また、本発明の製造方法においては、反応後のシリカ懸濁液の $\text{pH}$ を $3.0\sim 7.0$ 、好ましくは $3.5\sim 6.0$ に調整する（一段目 $\text{pH}$ 調整）ことが必要であるが、この必要性については、反応中の $\text{pH}$ 制御と同様の理由によるものである。

【0025】更に、反応生成物を濾過・水洗して得られたシリカハイドロゲルを水に再分散したときに、懸濁液の $\text{pH}$ を $5.5\sim 8.5$ 、好ましくは $6.0\sim 8.0$ に調整する（二段目 $\text{pH}$ 調整）ことが必須であり、調整 $\text{pH}$ がこの範囲以外であると、最終的に得られる二酸化ケイ素の製品 $\text{pH}$ 及び酸強度（表面酸性度）が目標とするものからはずれるためにビールの泡特性が悪くなってしまう。

【0026】即ち、本発明の製造方法にあつては、このように二段階の $\text{pH}$ 調整を行うこと、しかもその $\text{pH}$ 調整範囲を上記のようにすることにより、上述した特性のビール安定化処理用二酸化ケイ素を得ることができるものである。

【0027】ここで、上記一段目 $\text{pH}$ 調整した後の放置時間は $30\text{分}\sim 5\text{時間}$ が好ましく、また二段目 $\text{pH}$ 調整した後の放置時間は $30\text{分}\sim 3\text{時間}$ が好ましい。放置時間が $30\text{分}$ より短いと $\text{pH}$ 調整の効果が十分に現われず、また、逆に放置が長すぎても $\text{pH}$ 調整の効果はあまり変わらず生産性が低下するだけである。さらにスラリーの $\text{pH}$ が $7$ 以上の場合はあまり長時間放置すると最終的に得られる二酸化ケイ素の比表面積が小さくなる傾向がある。

【0028】なお、 $\text{pH}$ 調整後の処理は、一般に微粉状二酸化ケイ素が製造される公知の方法で濾過・水洗・乾燥し、更に必要に応じて所定の粒度に粉碎（及び、分級）すればよい。

【0029】本発明のビール安定化処理用二酸化ケイ素は、公知のビール安定化処理用二酸化ケイ素と同様にして使用することができ、後醗酵・熟成させたビールの濾過に有効に用いられる。この場合、ケイソウ土等の濾過助剤と一緒に用いることができる。

【0030】本発明に係る二酸化ケイ素で処理されたビールは、安定性に優れている上、泡特性が良好なものと

なり、総合的に優れたビールを得ることができる。

#### 【0031】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0032】【実施例1】市販のJIS3号ケイ酸ナトリウムを希釈した溶液と希硫酸とを硫酸ナトリウム溶液中に攪拌しながら同時に加え、反応中のpHを5.0～5.5の間に保ちながら65℃で反応を行う。

【0033】次に、反応後のシリカ懸濁液のpHを5.0に調整し、1時間放置後、濾過・水洗を行い、得られたシリカハイドロゲルを水に再分散し、そのときの懸濁液のpHを7.0に調整し、1時間放置した。

【0034】pH調整後の処理は、一般に微粉状二酸化ケイ素を製造する公知の方法で濾過・水洗・乾燥し、更に粉碎（及び分級）して、所定の粒度に調整した。

【0035】【実施例2、比較例1～7】反応温度、反応後のシリカ懸濁液のpH（一段目pH調整）、得られたハイドロゲルを水に再分散させたときの懸濁液のpH（二段目pH調整）を表1に示した通りとした以外は実施例1と同様に操作した。

【0036】【比較例8、9】反応温度を表1に示す通りとし、一段目のpH調整を表1に示すpHで行い、二段目のpH調整を行わなかった以外は実施例1と同様に操作した。

【0037】得られた二酸化ケイ素の物性、これらを用いてビールを安定化処理した場合のビール評価結果を表1に併記する。なお、二酸化ケイ素の物性及びビールの評価は下記方法によって行った。

#### 二酸化ケイ素の物性測定方法

〔比表面積〕日本ベル（株）製全自動比表面積／細孔分布測定装置（BELSORP 28）を用いて、窒素吸着法（BET法）により比表面積を測定した。なお、試料の前処理は、160℃で2時間、真空脱気した。

（参考文献：S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938)）

〔製品pH〕試料5gをイオン交換水100ml中に分散させ、一旦沸騰させた後、室温まで冷却し、スラリーのpHを測定する。

〔酸強度（表面酸性度）〕表面酸性度は、単位重量或いは単位体積当りの酸性点の数もしくはモル数と定義される。共栓付き三角フラスコに試料を入れ、140～150℃で3時間乾燥した後、そのときの試料重量を精秤する。精製したベンゼンを投入し、指示薬（ハメット指示

薬）としてメチルレッド（ $pK_a = +4.8$ ）を添加した後、 $n$ -ブチルアミンで滴定する。このときの滴定量（モル数）と前述の比表面積から、単位表面積当りの酸性度〔酸強度 $H_0$ が+4.8以下の酸量〕を算出した。

（参考文献：「吸着」、慶伊富長著、共立全書、p. 72～、及び、触媒工学講座4、「触媒基礎測定法」、触媒学会編、p. 161～）

〔細孔容積〕前述のBELSORP 28を用いて窒素の吸着等温線を求め、JIS-K1150に準拠してドリモアヒールの解析法により、細孔径2～60nmの細孔容積を求めた。

〔平均細孔径〕前述した比表面積と細孔容積から以下の式により平均細孔径を求めた。

$$\text{平均細孔径 (nm)} = 4000 \times \text{細孔容積 (ml/g)} / \text{比表面積 (m}^2\text{/g)}$$

〔水分含有量〕105℃で4時間乾燥した時の重量減量を水分含有量とした。

#### 【0038】ビールでの性能評価方法

〔二酸化ケイ素によるビールの処理方法〕貯酒ビール（若ビール）3Lに試験品である二酸化ケイ素1.5gとケイソウ土3.0gを添加し、30分間攪拌した後、フィルタープレスによるケイソウ土ブリコート濾過を行った。得られた濾過後ビールは、以下の各種分析に供した。

〔泡持ち〕ビールをガス抜きした後20℃に保持し、Rudin法に準拠して測定した（Institute of Brewing誌）。即ち、二酸化炭素でビールを泡立て、一定の高さの泡がビールに戻るまでの時間を測定する。従って、泡持ちの良いビールはその時間が長くなる。

〔泡つき〕Bamforth法を改良して測定を行った（Institute of Brewing誌）。即ち、コップ内でガス抜きしたビールを二酸化炭素により泡立て、一定時間放置した後、コップの壁に付着した泡を水で回収し、その吸光度から算出する。従って、この数値が大きいほど泡つきが良い。

〔SASPL値〕ガス抜きしたビールに飽和硫酸溶液を一定量ずつ添加していき、タンパク質の不溶化による濁度の上昇曲線から沈殿限界量を求める。従って、この値が大きいほど混濁が起りにくいことになる。

〔強制劣化濁度〕濾過直後にビールを50℃で1週間保存し、更に0℃で24時間後の濁度（EBC濁度単位）を測定する。

#### 【0039】

【表1】

項 目		実 施 例		比 較 例								
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9
製 造 処 方	反 応 温 度 (°C)	65	60	75	85	70	60	65	50	60	75	70
	pH 調整方法	二段	二段	二段	二段	二段	二段	二段	二段	二段	一段	一段
調整 pH	一段目	5.0	4.0	4.0	6.0	8.0	3.5	8.0	8.0	6.0	5.0	7.0
	二段目	7.0	7.0	4.0	6.0	7.0	4.0	4.5	6.0	4.0		
製 品 物 性	比 表 面 積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	552	740	528	382	356	811	416	510	661	519	426
	製 品 p H	8.9	8.7	7.2	8.0	9.0	6.5	6.7	8.1	7.8	6.9	8.9
	表 面 酸 性 度 ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	1.05	0.87	1.59	1.37	1.35	0.98	1.25	1.25	1.02	1.53	1.06
	細 孔 容 積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	0.97	1.11	0.90	0.86	1.05	1.18	0.83	0.92	1.02	0.73	0.68
	平 均 細 孔 径 (nm)	7.0	6.0	6.8	9.0	11.8	5.8	8.0	6.8	6.2	5.6	6.4
	水 分 含 有 量 (%)	6.2	8.8	5.2	7.7	6.1	9.3	5.6	9.0	7.2	6.7	6.3
ビールの 評価結果	泡 持 ち (秒)	○ 110	○ 111	× 100	× 100	△ 106	× 101	× 99	× 103	× 100	× 102	○ 110
	泡 つ き	○ 4.7	○ 4.5	△ 4.1	○ 4.6	○ 4.4	× 3.7	× 3.9	○ 4.3	× 3.6	△ 4.1	○ 4.4
	S A S P L (ml)	○ 3.1	○ 3.1	○ 2.9	× 2.6	× 2.6	× 2.9	× 2.7	× 2.7	○ 3.0	△ 2.8	× 2.7
	強制劣化濁度 (EBC)	○ 1.95	○ 1.80	○ 2.80	× 3.75	× 3.90	○ 2.6	× 3.10	△ 3.02	○ 2.40	△ 2.90	× 3.65

【0040】表1の結果より、本発明に係る二酸化ケイ素（実施例1，2）は、泡持ち、泡つきが良好で、SASP Lも大きく、強制劣化濁度も少ないことが認められる。

【0041】これに対し、比較例1の二酸化ケイ素は、二段目の調整pHが4.0と低く、製品pHが低い上、表面酸性度も高いため、ビールの泡特性が悪くなる。比較例2の二酸化ケイ素は反応温度が85℃と高く、比較例3の二酸化ケイ素は一段目の調整pHが8.0と高く、これらはいずれも比表面積が小さくなると共に、表面酸性度が大きくなるため、泡持ちが劣り、かつ、ビールの安定性も悪い。比較例4は、比表面積が大きすぎ、また製品pHが低いため、泡持ち、泡つきが悪い。比較例5は、一段目及び二段目の調整pHが本発明の条件から外れ、比表面積、製品pH、表面酸性度がいずれも本発明の範囲外であるため、ビールの泡特性も安定性も悪

いものである。比較例6は、表面酸性度が高く、泡持ちが悪いと共に、ビールの安定性も劣る。比較例7は製品pHが低く、泡特性が低下する。更に、比較例8，9はpH調整を一段で行ったもので、比較例8の二酸化ケイ素は製品pHが低く、泡特性が悪く、ビールの安定性も不十分であり、比較例9の二酸化ケイ素は比表面積が小さく、ビールの安定性が悪いものである。

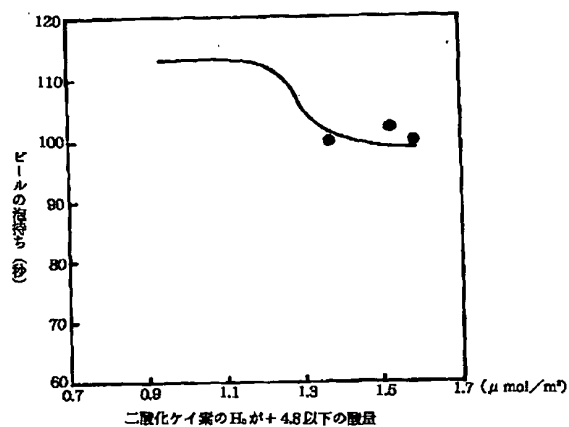
#### 【0042】

【発明の効果】本発明のビールの安定化処理用二酸化ケイ素は、ビールの泡特性を損うことなく、優れたビールの安定化処理（混濁防止）効果を与える。また、本発明の製造方法によれば、かかる二酸化ケイ素を確実に製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】二酸化ケイ素の $H_0$ が+4.8以下の酸量とビールの泡持ちとの関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 堀内 誠一  
東京都大田区大森北2-13-1 アサヒビ  
ール株式会社酒類開発研究所内

(72)発明者 角 博明  
鳥取県倉吉市宮川町129 グランフォルム  
倉吉405号